

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196713

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/08	M F C			
236/04	M P B	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-334590	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月20日	(72) 発明者	デイビッド・エフ・ローソン アメリカ合衆国オハイオ州44685ユニオン タウン・ノースウエスト・ガーデンレイ ン11621
(31) 優先権主張番号	1 7 5 2 9 4	(72) 発明者	トーマス・エイ・アントコウイアク アメリカ合衆国オハイオ州44270ワズワ ース・メノナイトロード9916
(32) 優先日	1993年12月29日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状第二アミンと共役ジエンとの付加体を含んでいるアニオン重合開始剤およびそれから得られる製品

(57) 【要約】

【目的】 環状第二アミンと共役ジエンとの付加体を含んでいるアニオン重合開始剤およびそれから得られる製品。

【構成】 アニオン重合開始剤は、環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩を含んでいる。アニオン重合開始剤の製造方法は、過剰量の環状第二アミンと共役ジエンとを反応させることで付加体を生じさせそしてこの付加体と有機リチウム化合物とを反応させることを含んでいる。ポリマーの製造方法は、炭化水素溶媒中で1種以上のアニオン重合性モノマー類の溶液を生じさせそして環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤を用いてそのモノマーを重合させることを含んでいる。官能化ポリマーは、一般式A Y L 1 [式中、Aは、アニオン重合開始剤から誘導される官能基であり、そしてYは、二価のポリマー基である] で表される、生きているポリマーの停止生成物を含んでおり、ここで、このアニオン重合開始剤は環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素—リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤。

【請求項2】 請求項1のアニオン重合開始剤を用いて炭化水素溶媒の中に1種以上のアニオン重合性モノマー類が入っている溶液を重合させることによって製造されるポリマー。

【請求項3】 請求項2のポリマーをこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックと一緒にコンパンド化することによって生じる加硫性エラストマー。

【請求項4】 請求項3の加硫性エラストマーから生じるトレッドストック用コンパンド。

【請求項5】 請求項3の加硫性エラストマーから生じる少なくとも1種の構成要素が備わっているタイヤ。

【請求項6】 アニオン重合開始剤の製造方法において、

過剰量の環状第二アミンと共役ジエンとを反応させることで付加体を生じさせ、そして上記付加体と有機リチウム化合物とを反応させる、段階を含んでおり、ここで、上記過剰量の環状第二アミンと共役ジエンとを反応させることで付加体を生じさせる段階が、上記反応の触媒としてアルキルリチウム化合物を用いる段階を含んでおり、ここで、上記アルキルリチウム化合物のアルキル成分が約1から約20個の炭素原子を有している方法。

【請求項7】 請求項6の方法に従って製造されるアニオン重合開始剤。

【請求項8】 ポリマーの製造方法において、炭化水素溶媒中で1種以上のアニオン重合性モノマー類の溶液を生じさせ、そして環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素—リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤を用いて上記モノマーを重合させる、段階を含んでいる方法。

【請求項9】 請求項8に従って製造されるポリマーをこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックと一緒にコンパンド化することによって生じる加硫性エラストマーを製造する方法。

【請求項10】 請求項9に従って製造される加硫性エラストマーから生じるトレッドストック用コンパンド。

【請求項11】 請求項9に従って製造される加硫性エラストマーから生じる少なくとも1種の構成要素が備わっているタイヤ。

【請求項12】 官能化ポリマーにおいて、一般式AYLi〔式中、Aは、アニオン重合開始剤から誘導される官能基であり、そしてYは、二価のポリマー基である〕で表される、生きているポリマーの停止生成物を含んでおり、

ここで、上記アニオン重合開始剤が環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素—リチオ塩である官能化ポリマー。

【請求項13】 請求項12の官能化ポリマーをこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックと一緒にコンパンド化することによって生じる加硫性エラストマー。

【請求項14】 請求項13の加硫性エラストマーから生じるトレッドストック用コンパンド。

【請求項15】 請求項13の加硫性エラストマーから生じる少なくとも1種の構成要素が備わっているタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本主題発明は、ジエンポリマーおよびコポリマーのエラストマー類をもたらすアニオン重合に関するものである。より詳細には、本発明は、環状第二アミンのジエン付加体のC—リチオ塩である開始剤を用いた重合に関する。この得られるポリマー類は鎖末端改質されており、低下したヒステリシス特性を示す。

【0002】

【発明の背景】 本技術分野では、低下したヒステリシスを示すエラストマーコンパンドを製造することが望まれている。このようなエラストマー類は、これらをコンパンド化してタイヤ、パワーベルトなどの如き品物を生じさせる時、反発弾性の増大および転がり抵抗の低下を示すと共に、機械応力がかかった時、低い熱蓄積を示す。

【0003】 低下したヒステリシスを示す製品を製造する以前の試みは、選択反応性を示す助触媒を存在させて充填材—ゴム混合物を高温で混合してコンパンド用材料が示す補強を助長すること、このコンパンド用材料の表面酸化を生じさせること、テトラメチルジアミノベンゾフェノン (Michlerのケトン)、錫カップリング剤などを用いてポリマー類の末端を化学修飾すること、並びにそれらの表面グラフト化を行うことなどが含まれる。

【0004】 ゴムコンパンドにおける補強用充填材として用いられるカーボンブラックは、これを用いて種々の物性を改良するには、そのゴム全体によく分散されている必要があることもまた認識されている。この認識の1つの例がヨーロッパ特許出願公開第0 316 255 A2号の中に与えられており、この出願には、金属で停止させたポリジエンとキャッピング剤、例えばハロゲン化ニトリル、複素環式芳香族窒素含有化合物または安息香酸アルキルなどを反応させることによってポリジエン類を末端キャッピングする方法が開示されている。この出願には、追加的に、リチウムアミド類の如き官能化された開始剤を用いことで、これらのポリジエン鎖の両末端を極性基でキャップすることができることも開示されている。

【0005】 有機リチウム重合開始剤もまた本技術分野で知られている。米国特許第3, 439, 049号には、炭化水素媒体内のハロフェノールから製造された有

3

機リチウム開始剤が開示されている。

【0006】米国特許第4,015,061号は、ジエンモノマー類の重合を生じさせるアミノ官能開始剤を意図したものであり、ここでは、酸加水分解を行うとモノーもしくはジ-第一アリアルアミン末端を有するジエンポリマー類が生じる。

【0007】米国特許第4,935,471号には、ビペリジニルおよびピロリジニルオリゴアルキルアミノリチウム類を含む特定のN-1開始剤を用いて得られるジキャップされた(dicapped)ポリマー類が開示されている。ビペリジンを基とする開始剤を用いると、カーボンブラックの如きコンパンド用材料との相互作用が劣ったポリマー類がもたらされ、従って、これらのポリマー類が示すヒステリシス特性の低下は、あったとしても僅かであることが確認されている。更に、ピロリジンを基とするポリマー類は強い不快臭を有しており、このことから、これらの使用は商業的に望ましいものではないことが確認されている。

【0008】本発明は、ポリマー鎖の中に組み込まれて、コンパンド化を行っている間にカーボンブラックがそのエラストマー組成物全体に分散する分散性を大きく改良する官能基を与える、新規なアニオン重合用開始剤を提供するものである。以下に記述するように、これらの開始剤は、環状第二アミンのジエン付加体と有機リチウム化合物との間の反応で生じる生成物である。

【0009】

【発明の要約】従って、本発明の1つの目的は、アニオン重合開始剤を提供することにある。本発明の別の目的は、アニオン重合性モノマーの重合で用いると低下したヒステリシス特性を示すポリマーをもたらし、上記開始剤を提供することにある。

【0010】本発明の更に別の目的は、上記アニオン重合開始剤を用いて製造される製品を提供することにある。

【0011】更に別の目的は、上述したアニオン重合開始剤の製造方法、並びにそれを用いて得られるポリマー製品を提供することにある。

【0012】以下に示す明細から明らかになるであろう、アニオン重合開始剤に関する公知技術よりも優れている点と共に、上記目的の少なくとも1つ以上を、本明細書の以下に記述しそして請求する発明によって達成する。

【0013】一般に、本発明は、環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤を提供するものである。

【0014】本発明に従い、過剰量の環状第二アミンと共役ジエンとを反応させることで付加体を生じさせそしてこの付加体と有機リチウム化合物とを反応させることを含むアニオン重合開始剤製造方法も提供する。

【0015】ポリマーの製造方法は、炭化水素溶媒中で

4

1種以上のアニオン重合性モノマー類の溶液を生じさせそして環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤を用いてそのモノマーを重合させることを含んでいる。

【0016】官能化ポリマーは、一般式AYL1[式中、Aは、アミノアルケニルアニオン重合開始剤から誘導される官能基であり、そしてYは、二価のポリマー基である]で表される、生きているポリマーの停止生成物を含んでおり、ここで、このアニオン重合開始剤は環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩である。

【0017】

【本発明を実施するに好適な態様】以下の説明から明らかになるであろうように、本発明は、ジエンホモポリマーおよびコポリマーのエラストマー類のアニオン重合を行うに適した新規な開始剤を提供するものである。これらの開始剤を用いて製造するポリマー類は官能末端基を含んでおり、そして本明細書では、上記官能末端を有するポリマー類を基とする加硫性エラストマーコンパンドおよびそれらから得られる製品は有効な特性、特に低下したヒステリシスを示すことが見いだされた。ヒステリシスは、一般に、外部のものによって変化を生じた特性が、この変化の原因となっているものが取り除かれた時、その元の値に戻らないこととして知られている。本発明に従うポリマー製品をコンパンド化してタイヤ、パワーベルトなどの如き製品を製造すると、これらは向上した反発弾性および低下した転がり抵抗を示すと共に、それに機械応力がかかっている間の熱蓄積が低い。

【0018】本発明は、環状第二アミンと共役ジエン、例えば1,3-ジエンなどとの付加体の炭素-リチオ塩であるアニオン重合開始剤、並びに上記開始剤を用いた重合で生じる製品を提供することにある。一般に、環状第二アミンと共役ジエンとの付加体を最初に生じさせた後、この付加体と有機リチウム化合物とを好適にはドナー溶媒の存在下で反応させることによって、この開始剤の製造を行う。この得られる開始剤を用いて、アニオン重合するエラストマーのいずれも、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレンなど、およびそれらとモノビニル芳香族、例えばスチレン、アルファメチルスチレンなど或はトリエン類、例えばミルセンなどとのコポリマー類などの製造を行う。従って、これらのエラストマー類には、ジエンのホモポリマー類およびそれらとモノビニル芳香族ポリマー類とのコポリマー類が含まれる。本発明に従う開始剤を用いた重合に適切なモノマー類には、約4から約12個の炭素原子を有する共役ジエン類および8から18個の炭素原子を有するモノビニル芳香族モノマー類およびトリエン類、並びにそれらの混合物が含まれる。本発明で有効な上記共役ジエンモノマー類などの例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3

5

ーブタジエンおよび1, 3-ヘキサジエンが含まれ、そして芳香族ビニルモノマー類にはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルナフタレンが含まれる。この共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーは、通常95-50:5-50、好適には85-55:15-45の重量比で用いられる。このポリマーが高いスチレン含有量、即ち約20重量%以上のスチレン含有量を有しているのが最も好適である。その得られるポリマー類をまた、以下により詳しく考察するように、適切な薬剤で更に末端キャップし

てもよい。
【0019】本明細書で用いる「付加体」は、第二アミンの窒素が共役ジエンの炭素に結合する如く、本発明の第二アミンと本発明の共役ジエンとが等モル量で付加することによって生じる生成物または生成物の混合物を意味している。シスおよび/またはトランス-1-アミノ-2-アルケン類をもたらし、4-もしくは4, 1-付加生成物が優勢であるが、この混合物の中には1, 2-, 2, 1-および/または3, 4-付加生成物も存在し得る。

【0020】本明細書で用いる「ドナー溶媒」は、結合していない電子を1対以上有しているヘテロ原子がその構造内に存在している溶媒を意味している。この種類の溶媒は、それらが有している、結合していない電子対を「供与する」ことによって、電子が不足している種、例えばリチウムなどに配位し、従ってこのリチウム種の溶媒和をもたらし、それらが凝集状態を取る傾向を低くし得る。このような溶媒には、種々のエーテル類および第三アミン化合物、例えばテトラヒドロフラン、グリコールエーテル類、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどが含まれる。

【0021】本発明に従い、第二アミン類のジエン付加体のリチウム塩を用いた重合で生じる新規な組成物を製造する。この重合では、不配分電子対を有するポリマー鎖の頭の所にこの開始剤が組み込まれることで誘導される官能基または単位が生じる。即ち、これはルイス塩基である。この不配分電子は、この系内の別の所に存在しているルイス酸、例えばこの組成物内に入っているカーボンブラックなどに結合し得る。これらのポリマー類は、このようにコンパンド化した時、低下したヒステリシスを示す材料として有効性を示し得る。本発明に従う開始剤には、第三アミン類のC-金属化 (metalation) 生成物であるリチウム化合物が含まれる。即ち、これらは、C-HをC-Liで置き換えた生成物である。本発明を説明する目的で、このようなC-Li化合物を炭素-リチオ塩と呼ぶ。より詳細には、これらのアミン類は炭化水素アミン類であり、そしてこれらのリチウム塩類はアミン含有有機リチウム化合物である。

【0022】本発明に従う付加体の製造で有効な第二アミン類には、約6から約16個のメチレン基を有する環

6

状第二アミン類が含まれる。好適な環状第二アミン類は、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミンおよびドデカメチレンイミンである。置換基で置換されている上記アミン類もまた本発明の範囲内である。このような置換基には、例えばジアルキルアミノ、ジアルキルアミノアルキル、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ビシクロアルキル、ビシクロアルケニルおよびアラルキル、並びに干渉しない (non-interfering) O-, S-およびN-を含んでいるそれらの類似体などが含まれ、ここでのアルキルは以下に記述する如きである。

【0023】他の有効なアミン類にはアゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリンおよびN-アルキルピペラジンなどが含まれる。

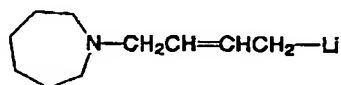
【0024】本発明の実施で有効な共役ジエンの例には、約4から約20個の炭素原子を有する1, 3-ジエン類が含まれる。好適なジエン類の2種は1, 3-ブタジエンおよびイソプレンである。他には、ビベリレン、ミルセン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘブタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、2, 4-ヘキサジエン、1, 3-デカジエンおよび種々のアルキルブタジエンが含まれ、ここでのアルキルは以下に記述する如きである。

【0025】このようにして製造した付加体中間体を次に有機リチウム化合物RLiと反応させるが、ここで、Rは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリールモノマー類から得られる約25個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から選択される。典型的なアルキルにはn-ブチル、s-ブチル、メチル、エチル、イソプロピルなどが含まれる。シクロアルキルにはシクロヘキシル、メンチルなどが含まれる。アルケニルにはアリル、ビニルなどが含まれる。アリールおよびアラルキル基にはフェニル、ベンジル、オリゴ (スチリル) などが含まれる。例となる短鎖長のポリマー類にはオリゴ (ブタジエニル)、オリゴ (イソプレニル)、オリゴ (スチリル) などが含まれる。アルキルリチウム類が好適である。

【0026】本発明に従う好適な開始剤は、上で考察した反応体の如き、共役ジエンとアミン付加体と有機リチウム化合物との反応生成物であり、ここでは、このリチオ炭素もまた2個の水素原子と結合して第一炭素-リチオ塩、即ち-CH₂-Liを生じる。本発明に従う好適な開始剤の3種には、(1)式

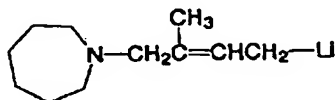
【0027】

【化1】

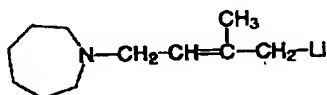


7

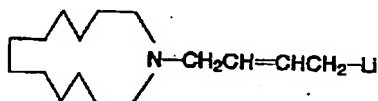
【0028】で表される、ヘキサメチレンイミンと1,3-ブタジエンとの付加体のC-リチオ塩、(11)式【0029】
【化2】



【0030】および
【0031】
【化3】



【0032】で表される、ヘキサメチレンイミンとイソブレンとの付加体のC-リチオ塩、および(111)式【0033】
【化4】



【0034】で表される、ドデカメチレンイミンとブタジエンとの付加体のC-リチオ塩が含まれる。

【0035】本明細書で与える各式において、このリチウム原子はその分子の異なる位置に存在していてもよく、これも本発明の範囲内であることは理解されるであろう。本発明の付加体を製造する目的で、以下に例示するように、該ジエンに該環状第二アミンを等量もしくは過剰量、例えばこのジエン1モル当たり約1から約10モルのアミンから成る量で加える。好適には、このジエンを導入する前の該アミンにアルキルリチウムを添加することによって、これをこの反応の触媒として用いる。適切な反応時間、例えば約1から約16時間後、通常の技術、例えば蒸留で過剰アミンを除去した後、蒸留、再結晶などでその付加体のさらなる精製を行うなどによって、この付加体の単離を行う。この付加体は、好適には主に、ジエン1モル当たり1モルのアミンを含んでいるが、他の割合もまた本発明の範囲内である。

【0036】種々の炭化水素溶媒を用いた多様な条件下でこれらの付加体のC-リチオ塩を製造することができる。好適には、これらの溶媒は、アニオン重合で有効な溶媒、そして/またはこのリチオ塩または付加体の溶解性を改良するに望ましい極性溶媒であるが、但しこれらの溶媒はアニオン重合そしてそれに続くポリマー回収および乾燥操作に適合性を示すことを条件とする。有効な溶媒の例にはヘキサンおよびシクロヘキサンが含まれる。

【0037】本発明の1つの好適な態様において、この

8

開始剤は、約0.5から約1当量のドナー溶媒N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) の存在下、約-80℃から約100℃のヘキサン、シクロヘキサンまたはそれらの混合物内で約1分から数日間、1当量のN-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミンと約1当量のn-ブチルリチウムとの混合物を反応させることによって生じる、N-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミンのリチウム塩である。好適な反応条件には、約20℃から約50℃の温度で約30分から約24時間の反応時間が含まれる。

【0038】他の有効なドナー溶媒には、例えばテトラヒドロフラン (THF)、エーテル類、例えば1,2-ジメトキシエタン、オリゴマー状オキソラニルプロパン類、クラウンエーテル類など、並びに第三アミン類、例えばトリエチルアミン、TMEDA、N-メチルピロリジン、1,1,4,7,7-ペンタメチルジエチレントリアミン、1,2-ジピペリジノエタンなどが含まれる。

【0039】主要な重合または共重合を行うに先立って、本発明に従う開始剤を任意に約1から約500当量のモノマーで処理することができる。しかしながら、このような段階は本発明の絶対的制限ではない。

【0040】上述したように、この得られる開始剤を用いて、アニオン重合し得るモノマーのいずれも、例えばブタジエン、イソブレン、スチレン、ミルセンなどを重合させることができる。所望のマイクロ構造を与えそしてこれらのコモノマー単位のランダム化を生じさせる目的で、適切な重合改質剤、例えばエーテル類またはアミン類などを用いることも可能である。この生じるポリマーの分子量は、好適には、プロトンでクエンチしたサンプルが約1から約150のゴム-ムーニー (gum-Mooney) (ML/4/100) を示すような分子量である。本発明の開始剤を用いることで、低い分子量を示す化合物を製造することも可能であり、これらは本発明の範囲内である。このような低い分子量を示すポリマー類は、数百から数千の質量単位から成る分子量を示す可能性がある。このようなポリマー類は粘度改質剤として用いられると共に、油の中に粒子状物、例えばカーボンブラックなどを分散させるための分散剤として用いられる。

【0041】本発明の開始剤を用いて製造する、生きているポリマー類は、この開始剤化合物から誘導されそしてその開始部位の所に結合している官能アミン基を有している。従って、この生じる、生きているポリマー類は、本質的に全部、下記の一般式

AYLI

【式中、Aは、この開始剤から誘導されるアミノアルケニル官能基であり、そしてYは二価のポリマー基である】

で表されたと考えている。従って、本発明に従う官能化

ポリマーは、上記一般式A Y L Iで表される、生きているポリマーの停止生成物である。

【0042】本明細書の上に簡単に述べたように、プロトン源、例えば水またはアルコールなど、または四塩化錫、或はヒステリシス低下をもたらす他の停止用化合物（これらは他のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、燐、錫、干渉しないハロゲンなどを含んでいてもよい）などでその生きているポリマーを処理することによって、これの停止を行ってもよい。適切な停止剤の例には、二酸化炭素、異性体ビニルピリジン類、ジアルキルアミノベンズアルデヒド類、(ピス)ジアルキルアミノベンゾフェノン(Milchlerのケトン類)、ジメチルイミダゾリジノン、シッフ塩基などが含まれる。

【0043】通常のカップリング剤、例えば四塩化ケイ素などを用いてその生きているポリマーのカップリングを行って、対称な「ジキャップした」ポリマー類を製造することも可能である。本発明に従い、 SnCl_4 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ などとの反応により、錫を通しての末端連結が約10%以上である生成物を得ることによって製造した末端連結ポリマー類が、低下したヒステリシス特性を示すエラストマー組成物として特に望ましい。

【0044】通常の方法を用いてこのポリマーをその溶媒から回収することができる。これらには、蒸気またはアルコール凝固、熱脱溶媒または他の何らかの適切な方法が含まれる。追加的に、ドラム乾燥、押し出し乾燥、真空乾燥などで、この得られるポリマーから溶媒を除去してもよい。ドラム乾燥による脱溶媒、アルコール内の凝固、蒸気または熱水脱溶媒、押し出し乾燥、真空乾燥、スプレー乾燥およびそれらの組み合わせが好適である。通常、この段階を行う時か或はその前に、抗酸化剤および/または抗オゾン剤化合物をこのポリマーまたはポリマーセメント状物に添加する。

【0045】本発明のポリマー類を単独か或は他のエラストマー類との組み合わせで用いて、エラストマー製品、例えばタイヤトレッドストック、サイドウォールストックまたは他のタイヤ構成要素ストックコンパンドを製造することができる。本発明のタイヤでは、上記構成要素の少なくとも1種を加硫性エラストマーまたはゴム組成物から製造する。例えば、本発明に従うポリマー類は、天然ゴム、合成ゴムおよびそれらのブレンド物を含む通常に用いられる如何なるトレッドストックゴムともブレンド可能である。上記ゴム類は本分野の技術者によく知られており、そしてこれらには合成ポリイソブレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエン、ブチルゴム、ネオプレン、エチレン/プロピレンゴム、エチレン/プロピレン/ジエンゴム(EPDM)、アクリロニトリル/ブタジエンゴム(NBR)、シリコンゴム、フルオロエラストマー類、エチレンアクリル系ゴム、エチレン酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレンゴ

ム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、水添ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン/プロピレンゴムなどが含まれる。本発明のポリマー類を通常のゴムとブレンドする場合、これらの量を幅広く変化させることができ、例えば本発明のポリマーを約100-20重量%用いた場合、通常のゴムの量は約0-80重量%である。

【0046】これらのポリマー類を、ゴム100部当たり約5から約100重量部(phr)の範囲の量のカーボンブラックと一緒にコンパンド化してもよく、約5から約80部が好適であり、約40から約70phrがより好適である。これらのカーボンブラックには、通常に入手可能な市販カーボンブラックのいずれもが含まれるが、少なくとも $20\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には少なくとも $35\text{m}^2/\text{g}$ から $200\text{m}^2/\text{g}$ またはそれ以上の表面積(EMSA)を有するものが好適である。本出願中で用いる表面積値は、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)技術を用いたASTM試験D-1765で測定した値である。有益なカーボンブラックの中には、ファーンズブラック、チャンネルブラックおよびランブブラックがある。より詳細には、これらのカーボンブラックの例には、超摩耗ファーンズ(SAF)ブラック、高摩耗ファーンズ(HAF)ブラック、高速押し出しファーンズ(FEF)ブラック、微細ファーンズ(FF)ブラック、中超摩耗ファーンズ(ISA)ブラック、半補強用ファーンズ(SRF)ブラック、中加工用チャンネルブラック、硬質加工用チャンネルブラックおよび導電性チャンネルブラックが含まれる。用いられ得る他のカーボンブラックにはアセチレンブラックが含まれる。上記ブラックの2種以上の混合物が、本発明のカーボンブラック製品を製造する目的で用いられ得る。利用できるカーボンブラックの表面積に関する典型的な値を下記の表Iに要約する。

【0047】

表I
カーボンブラック

ASTM表示	表面積 (m^2/g)
(D-1765-82a)	(D-3765)
N-110	126
N-220	111
N-339	95
N-330	83
N-550	42
N-660	35

本発明のゴムコンパンドの製造で用いるカーボンブラックは、ベレット化した形態か、或はベレット化していない凝集塊であってもよい。好適には、より均一な混合を行うには、ベレット化していないカーボンブラックが好ましい。公知加硫剤を約0.5から約4phr用いた通常の様式で、これらの補強ゴムコンパンドの硬化を行うことができる。例えば、硫黄またはパーオキシサイドを

11

基とした硬化系を用いることができる。適切な加硫剤の一般的開示に関しては、Kirk-Othmer著「化学技術の百科事典」(Encyclopedia of Chemical Technology)第3版、Wiley Interscience, N.Y. 1982、20巻、365-468頁、特に390-402頁の「加硫剤および補助材料」を参照することができる。加硫剤は単独か或は組み合わせて用いられ得る。

【0048】本発明の加硫性エラストマーまたはゴム組成物は、標準的ゴム混合装置と操作および通常量の上記添加剤を用い、本発明のポリマー類とカーボンブラックおよび他の通常のゴム添加剤、例えば充填材、可塑剤、抗酸化剤、硬化剤などと一緒にコンパンド化もしくは混合することによって製造され得る。

【0049】

【一般実験】本発明に従う開始剤混合物およびエラストマー類の製造および特性を示す目的で、数多くの上記開始剤、エラストマー類およびそれらのコンパンドを製造した。次に、これらの開始剤を用いて、以下に示すように、末端連結有り無しでスチレン/ブタジエン混合物の重合を行った。次に、錫カップリング剤と一緒にn-ブチルリチウム開始剤を用いて通常通り製造した対照ポリマーと同様、上記の如く製造したポリマー類をコンパンド化してヒステリシスに関する試験を行った。下記が、実施例および表の中で用いる言葉に対する鍵である。

【0050】g=グラム

mL=ミリリットル

mequiv=ミリ当量

Pzn=重合

i-PrOH=イソプロピルアルコール

DBPC=2, 6-ジ-tert-ブチル-パラクレゾール

T_g=ガラス転移温度

【0051】

【実施例】

実施例1

ヘキサメチレンイミンと1, 3-ブタジエンとの付加体の製造

ヘキサメチレンイミン(49.6g, 0.5mol)とシクロヘキサン(280g)とn-ブチルリチウム(ヘキサン中1.7M溶液の15mL)から成る混合物を密封容器内で4時間20-25℃で撹拌した。次に、この混合物を18.3g(0.34mol)の1, 3-ブタジエンと一緒に、ヘキサン中約23%の溶液(78.2gの

12

溶液)として50℃で一晩撹拌した。このボトルの内容物を10mLのエタノールで処理した後、周囲圧力で蒸留を行うことによってその濃縮を行った。1トールで真空蒸留を行った時の最後の2つの溜分、即ちa)110-130℃(20.8g)およびb)120-140℃(30.8g)溜分としてこの生成物を集めた。両方の溜分とも、965および670cm⁻¹にシスおよびトランス-ブチル置換基に特徴的なピークを示す同じIRスペクトルを有していた。

【0052】実施例2

N-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミンのC-リチオ塩の製造

N-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミン(12.2ミリ当量(mequiv)、1.87g, 2mL)とn-ブチルリチウム(12.2mequiv、ヘキサン中1.7M溶液の7.2mL)とN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(「TMEDA」)(6.1ミリモル、12.2mequiv、ヘキサン中1.94M溶液の3.12mL)から成る混合物を密封ボトル内で一晩室温で撹拌した。その得られる暗オレンジ色の溶液には未反応のn-ブチルリチウムが全く含まれていなかった。これのLi濃度見積もり値は0.99Mであり、これを直接用いて重合を開始させた。

【0053】実施例3

N-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミンのC-リチオ塩を用いたスチレン/ブタジエン混合物の重合

TMEDAの存在下でヘキサメチレンイミンのブタジエン付加体をリチウム化(lithiation)することによって生じさせた開始剤を用いて重合を行った。この重合で用いた材料と条件を表IIに挙げる。

【0054】上記開始剤の0.99M溶液を、モノマー100g当たり0.85mequivのLiレベルでヘキサン中80/20重量%のブタジエン/スチレンのブレンド物が生じるように、Vitonゴムキャプライナーを通して、乾燥して窒素パージした密封ボトルに入れた後、表IIに示すTMEDA/Liになるように追加的量のTMEDAを加えた。

【0055】

【表1】

表 I I

スチレン/ブタジエン混合物の重合

実験番号	モノマー量 (g)	追加1.94M THEDAmL (THED/Li)	開始剤 (equiv)	開始剤 (mL)	重合温度 (°C)	重合時間 (分)
A	66.54	0 (0.5)	0.56	0.57	50	90
B	67.74	0 (0.5)	0.57	0.58	50	90
C	66.50	0.17 (1.0)	0.56	0.57	80	45
D	67.62	0.17 (1.0)	0.57	0.58	80	45

【0056】これらの混合物を50℃または80℃で0.5から2.5時間攪拌することにより、ポリマーへの変換率が約94-98%になるまで進行させた。實際上、用いる反応容器、攪拌の種類などに偏差が存在しているのとはほぼ同じく、反応時間および温度にかなりの偏差が存在している。1.5mLのi-PrOHを注入することによって、その処理したセメント状物をクエンチ*

*し、抗酸化剤（ヘキサンにDBPCが1.6重量%入っている混合物の3mL）で処理し、i-PrOH内で凝固させ、室温で空気乾燥させた後、ドラム乾燥を行った。適切な特徴付けを実施した。生成物であるポリマー類の分析を表IIIに示す。

【0057】

【表2】

表 I I I

重合生成物の分析

サンプル:	A	B	C	D
回収ポリマー (%)	94.5	94.6	97.8	95.7
T _g (°C)(DSC開始)	-32.5	-37.5	-39.8	-41.3
ML/4/100、生	31.9	99.0	34.8	100.7
GPC (THF):				
M _n	112100	199260	113560	144520
M _w /M _n	1.26	2.03	1.46	2.18
備考	—	73%達成	—	25%達成
¹ H NMR(CDCI ₃)(%)				
スチレン	21.1	21.2	21.2	21.6
ブロックスチレン	0.7	1.4	1.3	1.7
1,2-	43.5	40.7	37.8	37.2
1,4-	35.4	38.2	40.9	41.2

【0058】実施例4

N-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミンのC-リチオ塩を用いたブタジエンとスチレンの重合およびSnCl₄を用いた末端連結

50℃の重合を1.5時間行った後、仕込んだ11当量当たり0.8当量のSnCl₄でその重合混合物を処理する以外は正確に上記操作に従った。上と同じ様式でその生成物の処理を行った。これらは、50℃の重合で73%達成を示し、そして80℃の重合で25%の達成を示した（両方とも約24時間の金属化期間後を行った）。これらのポリマー類の分析もまた表IIIに示す。

【0059】実施例5

N-(1-ブテ-2-エニル)ヘキサメチレンイミンの

C-リチオ塩を用いて製造したポリマー類に関するコンバンド化評価

生成物であるポリマー類をコンバンド化した後、表Vに示す試験法に示す如く試験し、そして165℃で20分間硬化させた。このコンバンド化に関する評価結果を表IVに要約する。これらの生成物は、未改質エラストマー類に比較して改良されたヒステリシスを示すと共に、カーボンブラックとの相互作用が増強していた。ヒステリシス損失特性を評価する目的で、ビスコエラストメーター (viscoelastometer) を用いて50℃における動的損失係数 (tan δ) を測定した。一般に、このtan δ値が小さくなればなるほど、そのヒステリシス損失が低くなる。

【0060】

【表3】

表IV
コンパンド化した生成物の分析

ポリマー 番号	ポリマー	ML/4-生	ML/4- コンパンド	結合したゴム (%)	#1分散指数 (%)	Dynasol, 1Hz, tan δ 50°C
	Sn通成* 対照 (BuLi 開始剤)	74	84	36.4	91.7	0.090
B	HMI-Bd ⁰ - Li/SnCl ₄ , 50°C	99	122	55.7	71.4	0.087
C	HMI-Bd-Li, 80°C	35	66	33.7	96.3	0.086
D	HMI-Bd- Li/SnCl ₄ , 80°C	101	105	48.0	70.7	0.099

a) サンプルAのT_gは他のものより有意に高かったことから、これの試験は行わなかった。

b) HMIはヘキサメチレンイミンであり、Bdは1,3-ブタジエンである。

【0061】

* * 【表4】

表V

ヒステリシス評価に関する低油試験組成

材料	混合順	ゴム100部 当たりの部数
ポリマー	1	100
ナフテン系油	2	10
カーボンブラック (N-351)	3	55
ZnO	4	3
抗酸化剤	5	1
ワックスブレンド	6	2
全マスターバッチ :		171
ステアリン酸		2
硫黄		1.5
促進剤		1
全体 (最終) :		175.5

マスターバッチ :
145-155°C,
60 RPM

(5分後降下、
@ 155-175°C)

最終 :
77-95°C, 40 RPM

【0062】 故に、本発明に従う生成物は対照ポリマーコンパンドに比較して同様か或は改良されたヒステリシス特性を有することが示された。

【0063】 従って、本発明の開始剤および生成物は低下したヒステリシス特性を示すエラストマー類および生成物を与えるに高い有効性を示すことは明らかであろう。

【0064】 本明細書に記述する開始剤および生成物を用いると本明細書の上で挙げた目的が達成されることは、上に示した開示を基にしてここに明らかになったと考える。従って、明らかな如何なる変形も、請求する発明の範囲内に入り、従って本明細書に開示しそして説明する発明の精神から逸脱しない限り特定の構成要素を選択できると理解すべきである。特に、本発明に従う付加体、反応体、モノマー類、停止剤、溶媒および方法など

は上で考察したそれらに必ずしも限定されるものではない。従って、本発明の範囲は添付請求の範囲内に入り得る全ての修飾形および変形を包含しているものとする。

【0065】 本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0066】 1. 環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤。

【0067】 2. 上記環状第二アミンが約6から約16個のメチレン基を有する環状第二アミン類から成る群から選択される第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0068】 3. 上記環状第二アミンがヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミンおよびドデカメチレンイミンから成る群から選択され、そして上記アミン類が、ジアルキルアミノ、ジアルキルアミノアルキル、ア

17

ルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ビスシクロアルキル、ビスシクロアルケニルおよびアラキル、並びに干渉しないO-、S-およびN-を含んでいるそれらの類似体から選択される置換基で置換されていてもよい第1項記載のアニオン重合開始剤。

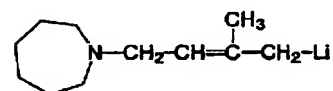
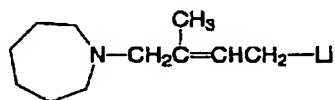
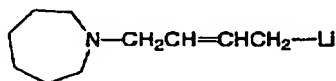
【0069】4. 上記置換基が水素、ジアルキルアミノおよびジアルキルアミノアルキルから成る群から選択される第3項記載のアニオン重合開始剤。

【0070】5. 該開始剤が、上記環状第二アミンと共役ジエンとの付加体と、一般式RL1〔式中、Rは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアラキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリールモノマー類から得られる約25個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から成る群から選択される〕で表される有機リチウム化合物との反応生成物である第1項記載のアニオン重合開始剤。

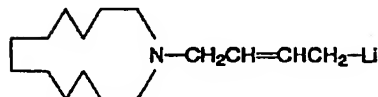
【0071】6. 上記反応生成物が、

【0072】

【化5】



および



【0073】から成る群から選択される第5項記載のアニオン重合開始剤。

【0074】7. 上記環状第二アミンがアゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリンおよびN-アルキルピペラジンから成る群から選択され、そして上記共役ジエンが、約4から約20個の炭素原子を有する1, 3-ジエン類から成る群から選択される第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0075】8. 上記共役ジエンが1, 3-ブタジエ

18

ン、イソブレン、ピペリレン、ミルセン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、2, 4-ヘキサジエン、1, 3-デカジエンおよびアルキルブタジエンから成る群から選択される第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0076】9. 第1項のアニオン重合開始剤を用いて炭化水素溶媒の中に1種以上のアニオン重合性モノマー類が入っている溶液を重合させることによって製造されるポリマー。

【0077】10. 上記モノマーが、約4から約12個の炭素原子を有する共役ジエン類、8から18個の炭素原子を有するモノビニル芳香族モノマー類、トリエン類およびそれらの混合物から成る群から選択される第9項記載のポリマー。

【0078】11. 第9項のポリマーをこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックと一緒にコンパウンド化することによって生じる加硫性エラストマー。

【0079】12. 第11項の加硫性エラストマーから生じるトレッドストック用コンパウンド。

【0080】13. 第11項の加硫性エラストマーから生じる少なくとも1種の構成要素が備わっているタイヤ。

【0081】14. アニオン重合開始剤の製造方法において、過剰量の環状第二アミンと共役ジエンとを反応させることで付加体を生じさせ、そして上記付加体と有機リチウム化合物とを反応させる、段階を含んでおり、ここで、上記過剰量の環状第二アミンと共役ジエンとを反応させることで付加体を生じさせる段階が、上記反応の触媒としてアルキルリチウム化合物を用いる段階を含んでおり、ここで、上記アルキルリチウム化合物のアルキル成分が約1から約20個の炭素原子を有している方法。

【0082】15. 上記環状第二アミンが約6から約16個のメチレン基を有する環状第二アミン類から成る群から選択される第14項記載の方法。

【0083】16. 上記環状第二アミンがヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミンおよびドデカメチレンイミンから成る群から選択され、そして上記アミン類が、ジアルキルアミノ、ジアルキルアミノアルキル、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ビスシクロアルキル、ビスシクロアルケニルおよびアラキル、並びに干渉しないO-、S-およびN-を含んでいるそれらの類似体から選択される置換基で置換されていてもよい第14項記載の方法。

【0084】17. 上記有機リチウム化合物が一般式RL1〔式中、Rは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアラキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリ

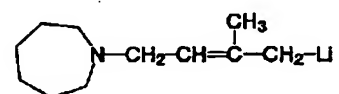
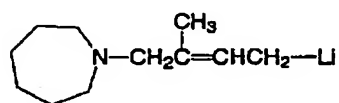
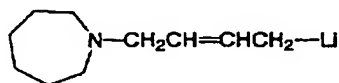
19

ールモノマー類から得られる約25個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から成る群から選択される]で表される第14項記載の方法。

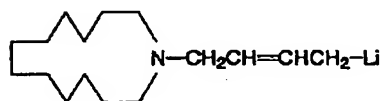
【0085】18. 上記開始剤が、

【0086】

【化6】



および



【0087】から成る群から選択される第17項記載の方法。

【0088】19. 上記置換基が水素、ジアルキルアミノおよびジアルキルアミノアルキルから成る群から選択される第17項記載の方法。

【0089】20. 上記環状第二アミンがアゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリンおよびN-アルキルピペラジンから成る群から選択され、そして上記共役ジエンが、約4から約20個の炭素原子を有する1,3-ジエン類から成る群から選択される第14項記載の方法。

【0090】21. 上記共役ジエンが1,3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、ミルセン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3-シクロオクタジエン、2,

20

4-ヘキサジエン、1,3-デカジエンおよびアルキルブタジエンから成る群から選択される第20項記載の方法。

【0091】22. 第15項の方法に従って製造されるアニオン重合開始剤。

【0092】23. ポリマーの製造方法において、炭化水素溶媒中で1種以上のアニオン重合性モノマー類の溶液を生じさせ、そして環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩を含んでいるアニオン重合開始剤を用いて上記モノマーを重合させる、段階を含んでいる方法。

【0093】24. 第23項に従って製造されるポリマーをこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックと一緒にコンパンド化することによって生じる加硫性エラストマーを製造する方法。

【0094】25. 第24項に従って製造される加硫性エラストマーから生じるトレッドストック用コンパンド。

【0095】26. 第24項に従って製造される加硫性エラストマーから生じる少なくとも1種の構成要素が備わっているタイヤ。

【0096】27. 官能化ポリマーにおいて、一般式AYLi [式中、Aは、アニオン重合開始剤から誘導される官能基であり、そしてYは、二価のポリマー基である]で表される、生きているポリマーの停止生成物を含んでおり、ここで、上記アニオン重合開始剤が環状第二アミンと共役ジエンとの付加体の炭素-リチオ塩である官能化ポリマー。

【0097】28. Yが、約4から約12個の炭素原子を有する共役ジエン類、8から18個の炭素原子を有するモノビニル芳香族モノマー類、トリエン類およびそれらの混合物から成る群から選択されるモノマーから誘導される第27項記載の官能化ポリマー。

【0098】29. 第27項の官能化ポリマーをこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックと一緒にコンパンド化することによって生じる加硫性エラストマー。

【0099】30. 第29項の加硫性エラストマーから生じるトレッドストック用コンパンド。

【0100】31. 第29項の加硫性エラストマーから生じる少なくとも1種の構成要素が備わっているタイヤ。

フロントページの続き

(72)発明者 ジエイムズ・イー・ホール
アメリカ合衆国オハイオ州44260モガド
ア・ボーティジラインロード1929

(72)発明者 マーク・エル・ステイヤー・ジュニア
アメリカ合衆国オハイオ州44260サファイ
ールド・クラマードライブ1213